

001574302

WPI Acc No: 1976-08684X/ 197605

Antistatic thermoplastic polymers - prepd by treatmn with water-insoluble benzthiazolium salts

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 446522	A	19750716				
					197605	B

Priority Applications (No Type Date): SU 1895883 A 19730316

Abstract (Basic): SU 446522 A

Antistatic pptes of thermoplastic polymers (esp. polyethylene, polystyrene, polypropylene, polybutadienestyrene, polyacrylonitrile-butadiene-styrene) are improved by introducing into the mass or applying onto the surface salts of benzthiazolium having the formula: (where R1 is 8-18C alkyl or napthenyl; R2 is H1-5C alkyl or napththenyl; R2 is H 1-5C alkyl or (CH2CH2O)_x H where X=1-1.5, and A- is Cl-, Br-, 1-, SO42-, ClO4-, CH3SO4-, NO3-, (CH3)2PO4-, C6H5SO32- or OCO(CH2)_n CH3 where n = 0-16). These salts are water-insoluble, and are more effective than know antistatic agents, esp. with respect to low- and high-density polyethylene (Ss=3.3 x 10¹² . The salts are introduced into the molten polymers in an amt of 0.1-8 wt. %. for surface application, 0.1-3 wt. % solns are used.

Derwent Class: A60; E11; E13

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Зависимое от авт. свидетельства —

(22) Заявлено 16.03.73 (21) 1895883/23-5

с присоединением заявки № —

(32) Приоритет —

Опубликовано 15.10.74. Бюллетень № 38

Дата опубликования описания 16.07.75

(11) 446522

УДК 678.073.04

9 DEC 1975

ПЕРЕКЛАД

(51) М. Кл. С 08f 47/22
С 08k 1/52
С 09k 3/16

(53) УДК 678.073.04
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Ю. И. Василенок, Б. А. Коноплев, В. Н. Лагунова,
А. М. Симонов, Т. П. Филиппских и И. Г. Урюкина

(71) Заявитель

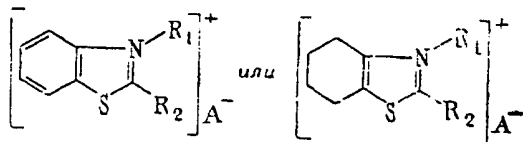
(54) СПОСОБ АНТИСТАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1

Предлагаемое изобретение относится к способу антистатической обработки термопластичных полимеров путем нанесения на их поверхность или введения в массу солей азотсодержащих гетероциклических соединений.

Известен способ антистатической обработки с помощью азотсодержащих гетероциклических соединений.

Предлагаемый способ антистатической обработки термопластичных полимеров (например полиэтилена, полистирола, полипропилена, полибутадienstирола, полиакрилонитрил-бутадienstирола) заключается в нанесении на поверхность или введении в массу в качестве солей азотсодержащих гетероциклических соединений солей бензтиазолия следующей формулы:



где R_1 — алкильный радикал C_3 — C_{18} или нафтильный радикал (остаток нафтенных кислот);

R_2 — H , алкильный радикал C_1 — C_5 или $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, где $x=1$ —15;

$\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_3^-,$

2

$\text{NO}_3^-, (\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$

или ацильный радикал $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (где $n=0$ —16).

5 Например, полученные образцы полиэтилена низкой и высокой плотности по предлагаемому способу при введении в массу полимера солей бензтиазолия обладают $\rho_s 6,7 \cdot 10^8$ — $7,1 \cdot 10^{10}$ Ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и имеют предел текучести при растяжении (σ_t) 100—245 кгс/см², предел прочности при растяжении (σ_p) 120—140 кгс/см² и относительное удлинение при разрыве (ϵ %) 160—620%.

15 При поверхностном нанесении на полимеры солей бензтиазолия по предлагаемому способу S_3 образцов составляет $6,9 \cdot 10^8$ — $2,4 \cdot 10^{10}$ Ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

20 Применяемые по предлагаемому способу соли бензтиазолия обладают повышенной водостойкостью (не растворяются в воде) и проявляют более высокий антистатический эффект при введении в массу полиэтилена низкой и высокой плотности по сравнению с наиболее эффективными промышленными антистатиками типа алкамонов, которые растворимы в воде или смешиваются с ней ($\rho_s 3,3 \cdot 10^{12}$ Ом и более).

Соли бензтиазолия наносят на поверхность полимеров из растворов концентрации 0,1—3,0 вес. % или вводят в массу полимеров в количестве 0,1—8,0 вес. %.

Введение солей бензтиазолия в расплав полимеров возможно обычными способами: на вальцах, в пластосмесителе типа «Бенбери» или в экструдере.

Пример 1. Диски диаметром 58 мм и толщиной 2 мм из полистирола погружают на 20 с в 3%-ный раствор йодида 3-октилбензтиазолия в ацетоне и сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 1 суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $1,3 \cdot 10^{10}$ Ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 2. Диски диаметром 58 мм и толщиной 2 мм из полибутадиенстирола погружают на 20 с в 3%-ный раствор йодида 3-октилбензтиазолия в ацетоне и сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 1 суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $9,7 \cdot 10^9$ Ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 3. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена низкой плотности погружают на 20 с в 3%-ный раствор йодида 3-октилбензтиазолия в ацетоне и сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 1 суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $2,4 \cdot 10^{10}$ Ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 4.

Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена высокой плотности погружают на 20 с в 2%-ный раствор хлорида 2-оксизтил-3-октадецилбензтиазолия в ацетоне и сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 1 суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $1,0 \cdot 10^7$ Ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 5.

Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полипропилена погружают на 20 с в 2%-ный раствор хлорида 2-оксизтил-3-октадецилбензтиазолия в ацетоне и сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 1 суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $6,4 \cdot 10^7$ Ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 6.

Диски диаметром 58 мм и толщиной 2 мм из полиакрилонитрилбутадиенстирола погружают на 20 с в 2%-ный раствор хлорида 2-оксизтил-3-октадецилбензтиазолия в ацетоне и сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 1 суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $2,7 \cdot 10^7$ Ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Примеры 7—32.

Соли бензтиазолия наносят на поверхность полимеров так же, как в примерах 1—6.

Результаты приведены в табл. 1.

Удельное поверхностное сопротивление полимеров при поверхностном нанесении солей бензтиазолия

Пример, №	Полимер	Соль бензтиазолия	Концентрация раствора антистатика, вес. %	ρ_s , см
7	Полиэтилен низкой плотности	Бромид 2-метил-3-нафтилбензтиазолия	1,0	$9,0 \cdot 10^7$
8	"	Сульфат 2-пентил-3-додецилбензтиазолия	2,0	$4,6 \cdot 10^8$
9	"	Хлорид 2-оксиэтил-3-октадецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	0,5	$6,0 \cdot 10^7$
10	Полиэтилен низкой плотности	Хлорид 2-оксиэтил-3-октадецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	2,0	$8,4 \cdot 10^6$
11	"	"	0,1	$3,1 \cdot 10^8$
12	Полиэтилен высокой плотности	Перхлорат 2-полиоксиэтил-(на 15 молей)-3-нафтилбензтиазолия	2,0	$1,0 \cdot 10^8$
13	"	Метилсульфат 2-оксиэтил-3-октадецилбензтиазолия	2,0	$7,8 \cdot 10^7$
14	"	Бромид 2-оксиэтил-3-октадецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	0,5	$1,9 \cdot 10^8$
15	"	"	2,0	$1,9 \cdot 10^7$
16	"	Иодид 2-оксиэтил-3-октадецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	2,0	$6,1 \cdot 10^8$
17	Полипропилен	Нитрат 2-полиоксиэтил (на 10 молей)-3-нафтилбензтиазолия	2,0	$8,8 \cdot 10^7$
18	"	Ацетат 3-октадецилбензтиазолия	2,0	$6,1 \cdot 10^7$
19	"	"	0,5	$5,3 \cdot 10^8$
20	"	Сульфат 2-пентил-3-додецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	2,0	$6,9 \cdot 10^7$
21	Полистирол	Диметафосфат 2-оксиэтил-3-октадецилбензтиазолия	2,0	$3,0 \cdot 10^7$
22	"	"	0,5	$1,0 \cdot 10^8$
23	Полистирол	Перхлорат 2-полиоксиэтил (на 15 молей)-3-нафтил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	2,0	$9,0 \cdot 10^6$
24	"	"	1,0	$4,3 \cdot 10^7$
25	Полибутадиен-стирол	Бензосульфат 2-оксиэтил-3-октилбензтиазолия	2,0	$1,2 \cdot 10^8$
26	"	Бутират 2-метил-3-октадецилбензтиазолия	2,0	$5,0 \cdot 10^7$
27	"	Метилсульфат 2-оксиэтил-3-октадецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	2,0	$1,3 \cdot 10^7$
28	Полиакрилонитрилбутадиенстирол	Стеарат 2-оксиэтил-3-нафтилбензтиазолия	2,0	$3,4 \cdot 10^8$
29	"	Нитрат 2-полиоксиэтил (на 10 молей)-3-нафтил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	2,0	$3,0 \cdot 10^7$
30	"	Диметафосфат 2-оксиэтил-3-октадецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	2,0	$6,9 \cdot 10^6$
31	"	"	0,1	$9,7 \cdot 10^8$
32	"	Бензосульфат 2-оксиэтил-3-октил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	2,0	$5,1 \cdot 10^8$

Таблица 2

Свойства полимеров при введении солей бензтиазолия в массу полимера

Пример, №	Полимер	Соль бензтиазолия	Количество вещества, введенного в полимер, вес. %	ρ_s , Ом	σ_t , кгс/см ²	σ_p , кгс/см ²	ϵ , %
35	Полиэтилен низкой плотности	Хлорид 2-оксиэтил-3-октадецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	0,5	$6,0 \cdot 10^{10}$	110	125	600
36	"	"	1,0	$8,1 \cdot 10^9$	105	130	610
37	"	Перхлорат 2-полиоксиэтил (на 15 молей)-3-нафтенилбензтиазолия	2,0	$6,0 \cdot 10^9$	100	120	550
38	"	Ацетат-3-октадецил-бензтиазолия	2,0	$1,0 \cdot 10^{10}$	115	130	580
39	"	Диметафосфат 2-оксиэтил-3-октадецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	0,2	$7,1 \cdot 10^{10}$	118	135	620
40	"	"	2,0	$8,4 \cdot 10^9$	120	130	600
41	Полиэтилен высокой плотности	"	2,0	$3,0 \cdot 10^{10}$	240	135	300
42	"	Бутират 2-метил-3-октадецилбензтиазолия	4,0	$8,0 \cdot 10^9$	235	130	240
43	"	Иодид 2-оксиэтил-3-октадецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	8,0	$5,0 \cdot 10^9$	220	124	160
44	"	Метилсульфат 2-оксиэтил-3-октадецил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазолия	1,0	$6,0 \cdot 10^{10}$	245	140	320

Пример 33. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 4 вес. % хлорида 2-оксиэтил-3-октадецилбензтиазолия на вальцах при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 6,7 \cdot 10^8$ Ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и имеют $\sigma_t 105$ кгс/см² $\sigma_p 135$ кгс/см² и $\epsilon = 530\%$.

Пример 34. Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4 вес. % хлорида 2-оксиэтил-3-октадецилбензтиазолия на вальцах при температуре $155 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 8,2 \cdot 10^9$ Ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и имеют $\sigma_t 225$ кгс/см², $\sigma_p 130$ кгс/см² и $\epsilon = 220\%$.

Примеры 35—40. Введение солей бензтиазолия в полимер осуществляют так же, как в примере 33.

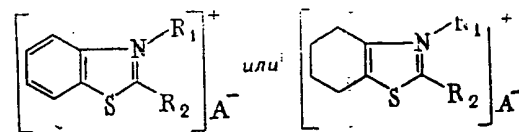
Свойства образцов приведены в табл. 2.

Примеры 41—44. Введение солей бензтиазолия в полимер осуществляют так же, как в примере 34.

Свойства образцов приведены в табл. 2.

Предмет изобретения

Способ антистатической обработки термопластичных полимеров путем нанесения на поверхность или введения в массу солей N-гетероциклических соединений, отличающийся тем, что, с целью улучшения антистатических свойств полимеров, в качестве солей N-гетероциклических соединений применяют соли бензтиазолия следующей формулы:



где R_1 — алкильный радикал C_8 — C_{18} или нафтенильный радикал

R_2 — H, алкильный радикал C_1 — C_5 или $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, где $x=1-15$,

A^- — Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , CH_3SO_4^- , NO_3^- , $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$

или ацильный радикал

$-\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (где $n=0-16$).

Составитель А. Кулакова

Редактор Л. Емельянова

Техред Г. Дворина

Корректор Н. Стельмах

Заказ 1617/6

Изд. № 1466

Тираж 565

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2